

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Recherches sur l'oxydation
de l'éthyl-2-hexène-2-al
et de quelques aldéhydes apparentés

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

CHARLES SCHÄER

Licencié ès sciences

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1958

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Recherches sur l'oxydation
de l'éthyl-2-hexène-2-al
et de quelques aldéhydes apparentés

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

CHARLES SCHAEER

Licencié ès sciences



Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1958

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. Perret, Ch. G. Boissonnas et R. Perrot, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 26 juin 1958.

Le Doyen:

Dr *J. Clerc*

Le présent travail a été effectué de 1952 à 1956 au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur A. Perret.

Que M. le professeur A. Perret trouve ici le témoignage de notre vive reconnaissance pour ses conseils pertinents et l'intérêt soutenu qu'il nous a accordé.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel.

Tirage à part des Helvetica Chimica Acta, Volume XLI,
fascicule secundus et tertius, 1958

**Recherches sur l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et
de quelques aldéhydes apparentés.
Oxydation par l'hypochlorite de sodium**

Malgré un excellent pouvoir oxydant l'hypochlorite de sodium, et de façon générale les hypohalogénites, n'ont pas été fréquemment employés pour l'oxydation des aldéhydes. A part les méthodes utilisées dans la chimie des sucres pour la transformation des aldoses en acides aldoniques¹⁾, nous n'avons trouvé qu'une mention de l'emploi d'hypohalogénites pour l'oxydation de la fonction aldéhyde. Il s'agit de brevets français²⁾ et allemand³⁾ traitant de l'oxydation

¹⁾ R. Willstätter & G. Schudel, Ber. deutsch. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

²⁾ Brevet français 682.471; Chem. Zbl. **1930**, II, 1441.

³⁾ D.R.P. 528.506; Chem. Zbl. **1931**, II, 1923.

du crotonal par l'hypobromite avec formation de 90% d'acide méthylglycidique. *Ssuknewitsch & Tschlingarjan*⁴⁾ ont bien étudié l'oxydation d'aldéhydes saturés par l'hypochlorite de calcium, mais leur but était de déterminer si l'isobutanal, le butanal, le propanal et l'éthanal étaient générateur de chloroforme par cette oxydation.

Bien que ne concernant pas l'oxydation proprement dite, il faut cependant signaler le brevet allemand 559.329⁵⁾ concernant l'addition de l'acide hypochloreux sur la double liaison du crotonal avec formation d'un dérivé hydroxylé en position 2 et chloré en position 3. La même réaction est signalée avec l'acroléine⁶⁾.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al n'a fait l'objet que de deux communications, celle de *Kadiera*⁷⁾ et celle d'*Andrey*⁸⁾. Ces deux études mettent en évidence la difficulté d'obtenir un acide correspondant à l'aldéhyde de départ sans une dégradation de la molécule.

Nos essais préliminaires ont montré que les conditions les plus favorables consistaient dans l'oxydation de l'aldéhyde à la température ordinaire avec une solution environ n. en hypochlorite de sodium et environ 0,5-n. en soude caustique libre. Nous avons choisi cette température après que des essais à 60° eurent montré que la réaction aboutit aux mêmes résultats et que cette température élevée favorise la formation de chlorate. La présence de soude caustique libre assure une réaction en milieu alcalin, malgré la formation d'acides organiques.

Pour obtenir une transformation aussi complète que possible de l'aldéhyde en produits acides, il est nécessaire d'opérer avec un grand excès d'oxydant: rapport oxydant/aldéhyde 3/1 au minimum. Les oxydations effectuées avec un rapport oxydant/aldéhyde plus petit sont caractérisées par la persistance d'aldéhyde de départ inchangé.

Dans les conditions décrites ci-dessus (voir également la partie expérimentale) l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al se fait de la manière suivante:

L'action oxydante de l'hypochlorite de sodium se porte d'abord sur la double liaison de l'aldéhyde. Ce premier stade donne naissance à un aldéhyde à pont époxy α - β ; il s'agit là d'une nouvelle famille de composés et l'éthyl-2-époxy-2-3-hexanal est le premier terme de cette série à avoir été isolé. Nous reviendrons dans une prochaine communication sur la préparation et les propriétés de ces composés.

La preuve de la constitution de l'époxy-aldéhyde a été faite par réduction par LiAlH_4 ; on obtient un mélange de glycols α et β faciles à identifier. L'époxy-aldéhyde formé est très réactif; sa fonction aldéhyde est facilement oxydée en fonction carboxyle. Parallèlement à la formation d'époxy-aldéhyde il y a

⁴⁾ *J. Ssuknewitsch & A. Tschlingarjan*, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 1210 (1935); **69**, 1537 (1936).

⁵⁾ D.R.P. 559.329; Chem. Zbl. **1933**, I, 2608.

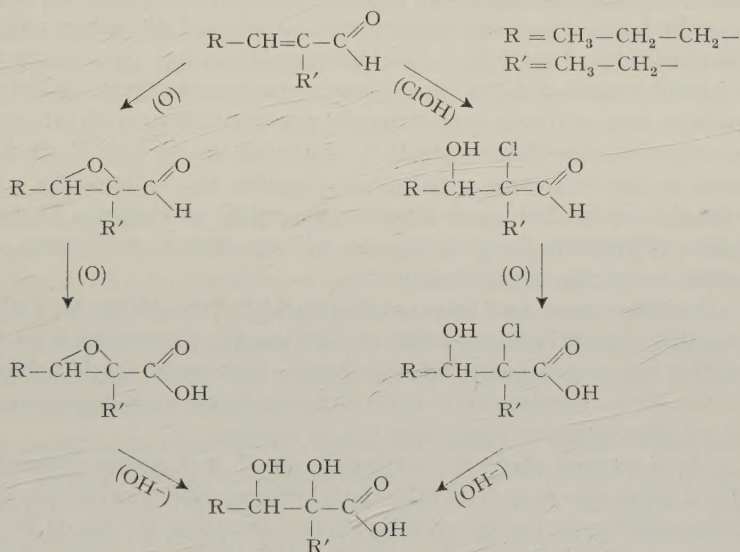
⁶⁾ *E. Waldmann & V. Prey*, Chem. Abstr. **49**, 13899d (1955).

⁷⁾ *V. Kadiera*, Chem. Zbl. **1904**, I, 1400.

⁸⁾ *P. Andrey*, Thèse, Neuchâtel 1952.

addition d'acide hypochloreux sur la double liaison de l'aldéhyde. On peut envisager la formation d'acide hypochloreux par hydrolyse de la solution oxydante et par la présence d'acides organiques susceptibles de modifier localement le pH. L'aldéhyde α -chloré β -hydroxylé formé est oxydé facilement en acide correspondant. La formation de dérivé α -hydroxylé et β -chloré est aussi possible, bien que l'addition du chlore en α soit la réaction prépondérante⁵⁾⁶⁾.

L'action des ions hydroxyles du milieu réactionnel sur l'acide glycidique d'une part, et sur l'acide chloré et hydroxylé d'autre part aboutit à la formation d'acide dihydroxylé⁹⁾. Ainsi les produits de l'oxydation à Eb. élevé sont un mélange de ces acides. On peut schématiser cette première phase comme suit:



Ce schéma repose sur l'observation des faits suivants: Il est possible d'isoler dans la fraction neutre env. 2% d'époxy-aldéhyde. La présence du pont époxy augmente la réactivité de la fonction carbonyle - l'époxy-aldéhyde est réducteur du Fehling à froid -; c'est pourquoi l'époxy-aldéhyde ne constitue qu'un terme de passage. Il en est de même pour l'aldéhyde hydroxylé et chloré. Nous avons tenté d'obtenir ce dernier composé par addition d'acide hypochloreux sur la double liaison de l'éthyl-2-hexène-2-al. Malheureusement le produit obtenu est labile, il se décompose à la température ordinaire avec perte d'acide chlorhydrique.

La saturation de la double liaison, telle que nous venons de l'exposer, doit être la réaction primaire précédant l'oxydation de la fonction carbonyle. L'absence presque complète d'acides éthyléniques confirme ce point de vue (voir partie expérimentale).

⁹⁾ Le traitement du mélange par de la soude caustique 2-n. (16 h à l'ébullition) conduit exclusivement à la formation d'acide dihydroxylé.

Il n'a pas été possible de séparer le mélange des acides à point d'ébullition élevé en ses constituants. Il a fallu recourir à l'emploi de la soude caustique pour le transformer exclusivement en acide dihydroxylé. La présence d'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque avant cette opération a cependant pu être démontrée. L'acide dihydroxylé a été identifié indirectement par oxydation au moyen de l'acide periodique; il se forme du butanal et de l'acide méthylpyruvique, identifiables par les moyens usuels (dinitro-2,4-phénylhydrazones).

L'action oxydante de l'hypochlorite de sodium ne se limite pas à l'oxydation de l'aldéhyde, mais elle se porte également sur les différents produits issus de la réaction. Ainsi l'acide dihydroxylé subit une décarboxylation oxydative et donne naissance à l'heptanol-4-one-3. Cette dégradation n'est que le premier terme d'une série conduisant finalement à des acides plus stables dans les conditions d'oxydation. La décarboxylation que nous avons réalisée pour l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque (voir partie expérimentale) montre qu'on peut étendre aux acides α,β -dihydroxylés α -ramifiés les constatations faites antérieurement, par *Markownikoff*¹⁰⁾, *Boeseken & Verkade*¹¹⁾ et *Maehlmann*¹²⁾ dans le cas des acides α -hydroxylés ramifiés en α . Dans nos oxydations de l'éthyl-2-hexène-2-al, nous n'avons pu mettre en évidence l'heptanol-4-one-3, mais uniquement les produits de sa dégradation facilement isolables: les acides butyrique et propionique.

Conformément aux travaux déjà cités⁵⁾⁶⁾, l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al doit donner l'acide α -chloré et β -hydroxylé. Cependant il est fort probable qu'il se forme également l'acide β -chloré α -hydroxylé. La décarboxylation oxydative de ce dernier serait génératrice de la chloro-4-heptanone-3, que nous avons effectivement isolée dans nos oxydations.

A ce premier stade de la dégradation il faut encore signaler la présence d'une autre cétone en C_7 , l'éthyl-butyl-cétone. Elle pourrait provenir de la décarboxylation de l'acide glycidique. Les décarboxylations de ce type sont en général faites à température élevée (130–160°), cependant *Isler* et coll.¹³⁾ signalent un exemple où la réaction est faite à froid. Ce n'est pas d'ailleurs la seule explication possible de la formation de cette cétone. L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par intercalation d'un atome d'oxygène entre le carbone porteur de la fonction carbonyle et celui porteur de la ramification conduit à la formation d'un ester formique. L'hydrolyse de cet ester donne également de l'éthyl-butyl-cétone. Ce mode d'action est illustré par l'oxydation de l'aldéhyde par l'acide peracétique; il fera l'objet d'une prochaine communication.

Les différentes cétones en C_7 formées subissent aussi l'oxydation et donnent les termes ultimes de la dégradation, à savoir les acides α -hydroxybutyrique, butyrique, propionique, acétique et formique. C'est l'heptanol-4-one-3 en équilibre avec les cétones chlorées correspondantes, grâce au milieu réactionnel, qui doit être le point de départ principal de ce stade de la dégradation.

¹⁰⁾ *W. Markownikoff*, *Liebigs Ann. Chem.* **153**, 235 (1870).

¹¹⁾ *J. Boeseken & P. E. Verkade*, *Chem. Zbl.* **1917**, I, 849.

¹²⁾ *H. Maehlmann*, *Arbeiten Pharm. Inst. Univ. Berlin* **11**, 107 (1914).

¹³⁾ *O. Isler* et coll., *Helv.* **30**, 1911 (1947).

Nous supposons que par une oxydation semblable à celle provoquée par l'acide periodique, la cétone est coupée et donne une molécule de butanal et une molécule d'acide propionique, le butanal donnant par oxydation ultérieure, d'une part de l'acide butyrique et d'autre part de l'acide α -hydroxybutyrique. Nous avons pu contrôler expérimentalement que, dans les conditions où nous opérons, le butanal est générateur d'environ 15% d'acide α -hydroxybutyrique. A partir de l'acide butyrique, la même réaction ne se fait que dans des proportions très faibles, environ 2%. Conformément à ce qui a été déjà observé, l'acide α -hydroxybutyrique peut s'oxyder en donnant naissance, soit à de l'acide acétique¹⁴), soit à de l'acide propionique¹⁵).

Le rôle joué par l'éthyl-butyl-cétone dans la formation des produits finals de la dégradation est moins important. L'oxydation de la cétone par l'hypochlorite de sodium donne, comme produits de dégradation, de l'acide acétique, de l'acide butyrique et du chloroforme (0,4 mole de cétone fournit 0,11 mole d'acide acétique, 0,06 mole d'acide butyrique et 0,05 mole de chloroforme; voir partie expérimentale). Il est certain que la présence de l'éthyl-butyl-cétone dans nos réactions n'est pas étrangère à la formation de chloroforme, que nous avons constatée. On sait depuis *Lieben*¹⁶) que toutes les méthyl-cétones, de même que les molécules comprenant le groupe $-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, donnent, par oxydation à l'hypoiodite, un acide possédant un carbone de moins que le composé de départ, et de l'iodoforme. Cette règle est encore valable dans le cas des oxydations par l'hypobromite et par l'hypochlorite. Par conséquent, l'éthyl-butyl-cétone doit subir une oxydation en position 2 pour fournir l'intermédiaire engendrant le chloroforme.

Dans nos oxydations nous avons également isolé de l'acide formique. Comme toutes les oxydations (acide butyrique, acide acétique, butanal) que nous avons réalisées dans l'intention de préciser des points particuliers du mécanisme de réaction en étaient génératrices, il est difficile d'en préciser la provenance. L'acide formique ne constitue lui-même qu'un terme intermédiaire, puisque, comme il est facile de le vérifier, il est oxydé par l'hypochlorite de sodium.

I. Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al¹⁷).

L'aldéhyde fraîchement distillé (100 g; 0,79 mole) est introduit goutte à goutte (durée 1 h 30) dans la solution oxydante vigoureusement agitée. L'oxydant est constitué par 3 l d'hypochlorite de sodium 1-n. ($f = 1,06$; 3,15 moles) environ 0,5-n. en soude caustique libre. L'agitation de la masse réactionnelle est poursuivie après l'introduction de l'aldéhyde; il est nécessaire de refroidir légèrement pour maintenir la température de la masse aux environs de 15°. La réaction est abandonnée à la température ordinaire après 8 h de contrôle. Après 24 h l'oxydant est presque totalement consommé (solution env. 0,05-n. en oxydant); l'excès est détruit par addition d'hydrogénosulfite de sodium.

¹⁴) W. Markownikoff, Liebigs Ann. Chem. **176**, 309 (1875)

¹⁵) E. J. Witzeman, Chem. Zbl. **1926**, I, 2566.

¹⁶) A. Lieben, Liebigs Ann. Chem. Supp. **7**, 218 (1870-1872).

¹⁷) Les F. ont été déterminés sur bloc Kofler et sont corrigés. Les analyses (semi-microméthode) ont été effectuées par nos soins.

La solution alcaline obtenue est soumise à une extraction continue à l'éther (fraction neutre). Après séparation de la fraction neutre, la solution aqueuse est acidifiée par l'acide sulfurique (dégagement de CO_2) et extraite à la continue (fraction acide).

Fraction neutre. L'élimination de l'éther de la fraction neutre entraîne une partie du chloroforme malgré l'emploi d'une colonne *Vigreux* de 30 cm. La distillation permet ensuite d'isoler 0,5 g de chloroforme (identifié par transformation en phénylcarbylamine).

Le reste de la fraction neutre est traité par une solution aqueuse concentrée d'hydrogénosulfite de sodium. Le composé ayant réagi est régénéré, à 50° , par une solution concentrée de carbonate de sodium; il est alors extrait par l'éther et distillé. Eb. $62^\circ\text{--}63^\circ/9$ Torr, $d_4^{20} = 0,938$, $n_D^{19} = 1,4307$. Obtenu 2 g. Il s'agit de l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal, dont l'identification et les propriétés seront décrites dans une communication consacrée aux époxy-aldéhydes.

Les produits qui n'ont pas réagi avec l'hydrogénosulfite sont séchés sur sulfate de sodium et distillés sous vide. La distillation sur colonne *Vigreux* de 8 cm donne deux fractions, a) Eb. $60^\circ\text{--}70^\circ/9$ Torr, b) Eb. $70^\circ\text{--}85^\circ/9$ Torr, et un résidu.

La fraction a) redistillée (2 g) présente les propriétés suivantes: Eb. $60^\circ\text{--}63^\circ/9$ Torr, $d_4^{19} = 0,922$, $n_D^{19} = 1,4380$. Il s'agit d'un produit chloré, réducteur à froid du soluté de *Fehling*. Pour son identification, ce produit a été préparé en plus grande quantité par un procédé d'oxydation modifié. L'éthyl-2-hexène-2-al est oxydé dans les conditions décrites, sauf que l'oxydation est interrompue après 3 h. La fraction neutre obtenue est extraite par l'éther; l'époxy-aldéhyde présent est éliminé par un traitement à l'hydrogénosulfite de sodium, le résidu est distillé. La fraction Eb. $52^\circ\text{--}70^\circ/9$ Torr (11 g) redistillée fournit un produit Eb. $56^\circ\text{--}57^\circ/9$ Torr, $d_4^{18} = 0,994$, $n_D^{19} = 1,4362$, identique à la fraction a). Ce composé halogéné fournit une dinitro-2,4-phénylhydrazone de F. $108,5^\circ\text{--}110^\circ$ et un aminothiazole de F. $75^\circ\text{--}76^\circ$. Il s'agit de la chloro-4-heptanone-3, dinitro-2,4-phénylhydrazone F. $112^\circ\text{--}113^\circ$ selon *Aston & Newkirk*¹⁸⁾. Aminothiazole:

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	Calculé N 16,45%	P. mol. 170
(170)	Trouvé „ 16,3 %	„ 170 ¹⁸⁾

La formation de l'aminothiazole prouve d'une part la présence en α du chlore par rapport à la fonction carbonyle et d'autre part qu'il s'agit bien d'une cétone en C_7 (P.M.). Le F. de la dinitro-2,4-phénylhydrazone permet de préciser la position de l'atome de chlore, le dérivé de la chloro-2-heptanone-3: F. $64,5^\circ\text{--}66^\circ$ ¹⁹⁾.

La fraction b) est principalement constituée par un composé chloré, légèrement réducteur, Eb. $80^\circ\text{--}82^\circ/9$ Torr, $d_4^{19} = 1,162$, $n_D^{15} = 1,4269$ (4 g). Il s'agit probablement d'un hydroxy-aldéhyde chloré, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3$, dont la constitution n'a pas été précisée.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3$	Calculé Cl 45,7	H actif 0,42%
(235,5)	Trouvé „ 41,7 ²⁰⁾	„ 0,42%

Le résidu de la distillation de la fraction neutre est constitué par des produits chlorés labiles.

Fraction acide. Elle est débarrassée de l'éther, puis distillée sous pression réduite (50 Torr, puis 9 Torr) pour en séparer les acides formique, acétique, propionique et butyrique, qui constituent ce que nous appellerons par la suite les «acides légers», et un résidu e).

Les «acides légers» sont redistillés à pression ordinaire et sont séparés en deux fractions principales: c) Eb. $95^\circ\text{--}120^\circ$ (9 g) et d) Eb. $50^\circ\text{--}70^\circ/50$ Torr (5 g). Ces deux fractions sont accompagnées d'entre-coulants (4 g) et d'un résidu (2 g).

La fraction c) contient de l'acide formique, mis en évidence par réduction du chlorure mercurique; de l'éthyl-butyl-cétone (1 g) identifiée par sa semicarbazone; de l'acide

¹⁸⁾ Titrage par l'acide perchlorique 0,1-n.

¹⁹⁾ J. G. Aston & J. D. Newkirk, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3900 (1951).

²⁰⁾ Méthode de *Carius*.

acétique identifié selon Feigl²¹⁾. La présence de la cétone dans cette fraction est probablement due à sa solubilité en milieu alcalin (1 g de cétone dans 3 l de solution).

La fraction d) est de l'acide propionique, identifié par son anilide, F. 102°–103°, ne donnant pas de dépression du F. avec un échantillon pur de propionanilide.

L'acide butyrique a pu être identifié dans l'entre-coulant Eb. 70°–90°/50 Torr, grâce à son odeur.

La présence des acides acétique, propionique et butyrique a été confirmée par chromatographie sur papier selon Lindqvist & Storgårds²²⁾. Les Rf obtenus sur papier Whatman N° 1 sont respectivement: acide acétique 0,12, acide propionique 0,20, acide butyrique 0,32.

A partir de la solution aqueuse d'oxydation nous avons isolé dans un seul essai un acide hydroxylé et chloré de formule $C_8H_{15}O_3Cl$ (env. 2 g), F. 98°–99° (benzène).

$C_8H_{15}O_3Cl$	Calculé Cl 18,25	H actif 1,03%	p. équiv. 194,5
(194,5)	Trouvé „ 19,1 ²⁰⁾	„ 1,00%	„ 198

Il n'a pas été possible de déterminer les positions respectives du chlore et du groupe OH, cet acide n'ayant été isolé que dans un seul essai.

Le poids moléculaire (équivalent) du résidu e) obtenu après l'élimination des «acides légers» est déterminé par acidimétrie: p. équiv. à froid 282, à chaud 168 (le titrage à chaud est effectué comme une saponification; les ions chlorure sont titrés par la méthode de Volhard, après titrage acidimétrique par l'acide sulfurique). Dosage de chlore (Carius) 9,9%. Dosage des doubles liaisons 61,5 mg de brome par g de substance. Dosage H actif: 1,47 H actif pour un P. M. de 168 (titrage acidimétrique).

Dispersé dans le benzène, le résidu e) d'une oxydation parallèle laisse déposer 4 g d'un produit cristallin blanc. Il s'agit de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque F. 143°–144° dont l'identification sera décrite ultérieurement.

Pour la transformation de la totalité des acides présents dans le résidu e) en acide dihydroxylé, ce résidu (90 g) est chauffé 16 h à reflux, en présence de 600 ml de soude caustique à 16%. L'acidification de la solution, suivie de son extraction par l'éther, fournit un produit qui, après dispersion dans le benzène, donne 25 g d'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque, F. (benzène/alcool) 143°–144°.

$C_8H_{16}O_4$	Calculé C 54,5	H 9,15	H actif 1,70%	p. équiv. 176
(176)	Trouvé „ 54,4	„ 9,05	„ 1,65%	„ 177

Oxydation de l'acide dihydroxylé par l'acide periodique.

5 g d'acide (0,028 mole) sont oxydés par une solution de 6 g d'acide periodique (0,031 mole) dans 25 ml d'eau. L'oxydation est immédiate. Il se sépare un liquide identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone; il s'agit du butanal. Le second produit de l'oxydation est séparé par extraction continue de la solution; il s'agit de l'acide méthylpyruvique dont la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 195°–196° (littérature²³⁾: F. 195°).

On évapore la solution benzénique dont l'acide dihydroxylé s'était séparé. Le résidu est estérifié à la continue, par le butanol, en présence d'acide p-toluènesulfonique. Les esters formés sont séparés du produit n'ayant pas réagi (R) et distillés. On obtient deux fractions: f) Eb. 40°–130°/9 Torr (5 g), et g) Eb. 130°–140°/9 Torr (20 g).

Redistillé, f) donne un produit Eb. 84°–87°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,957$, $n_D^{20} = 1,4261$. Il s'agit de l' α -hydroxybutyrate de butyle.

$C_8H_{16}O_2$	Calculé C 60,0	H 10,06	H actif 0,62%	p. équiv. 160
(160)	Trouvé „ 60,1	„ 10,10	„ 0,59%	„ 158

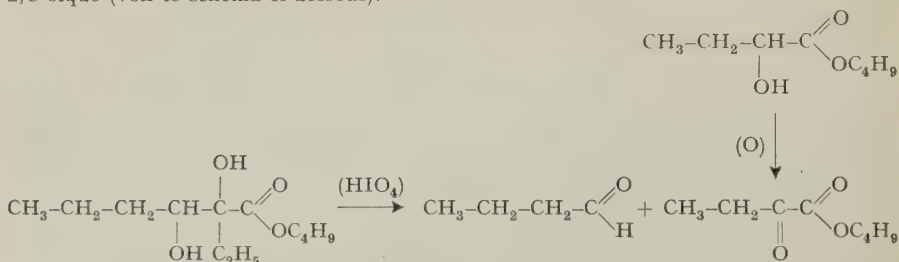
La position du groupe OH de l'ester butylique a été établie par oxydation de l'ester par une solution de dichromate de potassium dans l'acide sulfurique à 50%. On obtient

²¹⁾ F. Feigl, Spot Tests, vol. II, p. 249, Elsevier 1954.

²²⁾ B. Lindqvist & T. Storgårds, Acta chem. scand. 1952, 87.

²³⁾ R. P. Linstead et coll., J. chem. Soc. 1953, 1222.

ainsi le méthylpyruvate de butyle, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone. Cet ester a aussi été obtenu par oxydation périodique de l'ester butylique de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque (voir le schéma ci-dessous).



La fraction g) est constituée par l'ester butylique de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque. Ses constantes physiques sont comparables à celles de l'ester butylique E) obtenu à partir de l'acide et du butanol: E) Eb. 137°-140°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,999$, $n_D^{21} = 1,4468$; g) Eb. 100°-105°/0,05 Torr, $d_4^{21,5} = 0,989$, $n_D^{20,5} = 1,4443$. La constitution de l'ester a été déterminée par oxydation périodique en butanal et en méthylpyruvate de butyle. Ces deux composés carbonylés ont été identifiés par leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones. Méthylpyruvate de butyle: dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 111°-112°; semicarbazone F. (chauffage lent) 119°-120°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ (225) Calculé N 19,5% Trouvé N 19,5%

Le résidu R) constitué par la masse n'ayant pas réagi à l'estérification est formé de 50% d'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque (8 g) et d'un «résidu» composé certainement d'acides hydroxylés partiellement lactonisés et pyrogénés.

En résumé l'oxydation décrite de 100 g d'éthyl-2-hexène-2-al a donné: 1,5 g d'éthyl-butyl-cétone, 2 g d'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal, 2 g de chloro-4-heptanone-3, 3,5 g d'acide α -hydroxy-butyrique, 33 g d'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque, à côté de chloroforme (0,5 g), de produits neutres non identifiés (4 g), de CO_2 (6 g), d'«acides légers» (formique, acétique, propionique et butyrique) (env. 20 g) et d'un résidu (10 g).

II. Oxydation de l'hexène-2-al.

Oxydé dans les mêmes conditions que l'éthyl-2-hexène-2-al, l'hexène-2-al s'est comporté d'une manière analogue. Cela prouve que la présence de la ramification dans le premier aldéhyde n'a pas d'influence sur la formation des produits primaires d'oxydation possédant le même squelette carboné que l'aldéhyde de départ. Le schéma d'oxydation présenté plus haut est donc encore valable.

Ainsi, l'oxydation de l'aldéhyde non saturé à chaîne non ramifiée débute par une saturation de la double liaison. Comme dans le cas de l'aldéhyde ramifié en α , nous avons mis en évidence un des produits primaires: l'époxy-2,3-hexanal. Le second stade consiste également en une oxydation de la fonction aldéhyde des produits primaires. Les acides formés dans cette réaction n'ont pas pu être séparés; il nous a fallu recourir à un traitement par la soude caustique pour pouvoir isoler du mélange l'acide dihydroxylé.

Comme nous n'avons pas isolé de termes intermédiaires de la dégradation, le mécanisme du passage des acides en C_6 aux termes finals de la dégradation (principalement acide acétique) ne peut être précisé. Cependant dans ce cas

également on peut supposer que la décarboxylation oxydative joue le rôle principal.

Préparation de l'hexène-2-al. L'aldéhyde a été préparé par la méthode de *Hoaglin & Hirsh*²⁴). Propriétés de notre produit: Eb. 55°/22 Torr, $d_{15}^{19} = 0,845$, $n_D^{19} = 1,4460$; semicarbazone F. 173°–174°, dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 142°–143°.

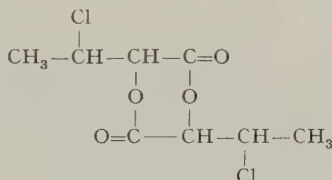
Oxydation de l'aldéhyde. La sensibilité de l'aldéhyde à la soude caustique a nécessité une solution oxydante moins riche en soude caustique libre (0,3-n. au lieu de 0,5-n.). Pour que toute la réaction se déroule néanmoins en milieu alcalin, on ajoute 10 g de soude caustique après l'introduction des 9/10 de l'aldéhyde.

Dans 2 l d'hypochlorite de sodium 1-n. (f = 1,06; 2,1 moles) on introduit en 4 h 98 g d'hexène-2-al (1 mole). La température est maintenue aux environs de 10° (il est nécessaire de bien refroidir au début de l'oxydation). Le mélange est encore agité 6 h après l'introduction complète de l'aldéhyde. Oxydant consommé 1,85 mole. L'excès d'oxydant est détruit par l'hydrogénosulfite de sodium. La fraction neutre est extraite par l'éther, à la continue.

La fraction neutre (18 g), séparée par distillation, est principalement composée d'un aldéhyde (13 g) et d'un résidu chloré peu stable, non identifié.

La redistillation du composé principal donne un produit Eb. 66°/22 Torr, $d_4^{22} = 0,966$, $n_D^{21} = 1,4287$. Il s'agit de l'époxy-2,3-hexanal; son identification sera traitée dans une prochaine communication consacrée aux époxy-aldéhydes.

La fraction acide brute de 110 g laisse déposer petit à petit 2–3 g d'un solide, F. 137°–138° après 3 recristallisations dans le benzène. Il s'agit probablement d'un lactide formé à partir de deux molécules d'acide α -hydroxy- β -chloro-butyrique



$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$	Calculé C 39,9	H 4,14	Cl 29,4%	p. équiv. 241
(241)	Trouvé „ 41,1	„ 6,15 ²⁵	„ 28,9%	„ 251

La distillation de la fraction acide sous pression réduite permet la séparation d'acide formique et d'acide acétique, identifiés l'un et l'autre par les réactions caractéristiques déjà décrites. Les «acides légers» représentent 13% en poids de la fraction acide.

Comme dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al, nous n'avons pas effectué un fractionnement des acides à Eb. élevé (décomposition avec perte d'acide chlorhydrique). Nous avons traité le mélange par la soude caustique pour le transformer exclusivement en acide dihydroxylé. 60 g de mélange sont chauffés 10 h à reflux avec 500 ml de soude caustique à 15%. Après refroidissement et acidification, la solution aqueuse est extraite à la continue par l'éther. L'extrait brut est estérifié par l'éthanol (170 ml) en présence de benzène (100 ml) et d'acide p-toluènesulfonique (200 mg). Après 24 h les esters obtenus sont lavés par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, puis séchés sur sulfate de sodium et distillés. Après l'élimination de formiate et d'acétate, on obtient 30 g d'esters Eb. 60°–110°/0,2 Torr et un résidu d'environ 10 g de résines. Redistillés, les esters fournissent une fraction Eb. 97°/0,2 Torr, $d_4^{20} = 1,063$, $n_D^{19} = 1,4462$. Il s'agit de l'ester éthylique de l'hexane-diol-2,3-oïque, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$	Calculé H actif 1,14%	p. équiv. 176
(176)	Trouvé „ 1,08%	„ 175

²⁴) R. T. Hoaglin & D. H. Hirsh, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3468 (1949).

²⁵) Analyse du Dr. R. Dietrich, Zürich.

Par oxydation de l'ester par l'acide periodique et entraînement de l'aldéhyde formé par un courant d'azote barbotant dans une solution de dinitro-2,4-phénylhydrazine, on obtient le dérivé du butanal. Sa présence apporte ainsi la preuve de la constitution envisagée. (Le second composé formé dans l'oxydation periodique n'a pas été isolé.)

La saponification de l'ester fournit l'hexane-diol-2, 3-oïque, F. 98°–99° après sublimation. Il s'agit certainement de l'isomère à F. bas pour lequel *Braun*²⁶) indique F. 99,5° (F. du diastéréoisomère 108,5°).

III. Oxydation de l'éthyl-2-hexanal.

L'importance du rôle joué par la double liaison α , β des aldéhydes étudiés, éthyl-2-hexène-2-al et hexène-2-al, a encore été mise en évidence par l'oxydation d'un aldéhyde ramifié saturé, l'éthyl-2-hexanal.

L'absence de la double liaison en α , β provoque deux réactions d'oxydation parallèles. La première est une simple oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide selon le mécanisme classique. La seconde est caractérisée par une oxydation du carbone α de l'aldéhyde et formation d'un hydroxy-aldéhyde. Celui-ci est oxydé ultérieurement en hydroxy-acide.

Dans une première opération nous avons employé un grand excès d'oxydant (150%). Cette manière de procéder favorise la formation des termes ultimes de l'oxydation, et c'est pourquoi on n'isole que l'éthyl-2-hexanoïque (40%) et l'éthyl-2-hexanol-2-oïque (environ 17%). Il se forme une grande quantité d'éthyl-butyl-cétone (14,5%) dont la présence est liée à la dégradation de l'acide α -hydroxylé. On a également ici une décarboxylation oxydative de l'acide α -hydroxylé α -ramifié¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾. En opérant de cette manière, on ne peut pas isoler l'aldéhyde hydroxylé, terme intermédiaire de l'oxydation.

Si on réduit l'excès d'oxydant à 30%, on peut isoler l'éthyl-2-hexanol-2-al. Sa constitution a pu être démontrée par réduction (LiAlH_4) en α -glycol et par oxydation periodique (formation d'éthyl-butyl-cétone). Les autres produits de la réaction sont constitués par l'acide saturé (12%) et l'acide hydroxylé (8%). Dans cette oxydation il n'est pas possible d'isoler de l'éthyl-butyl-cétone. Son absence et la présence d'aldéhyde de départ (15%) montrent bien que dans ce cas la réaction est moins complète que dans le cas d'un grand excès d'oxydant.

1re oxydation. 100 g d'aldéhyde (0,78 mole) sont oxydés par 1650 ml d'hypochlorite de sodium 1-n. ($f = 1,18$; 1,9 mole) environ 0,5-n. en soude caustique libre. L'aldéhyde est ajouté par petites portions dans l'oxydant agité vigoureusement; température 3°, durée 10 h. On abandonne le produit une nuit à la température ordinaire, détruit ensuite le léger excès d'oxydant et extrait la fraction neutre. Après acidification on extrait la fraction acide.

Le produit neutre est constitué par deux fractions principales: resp. Eb. 30°–44°/0 Torr et Eb. 55°–115°/9 Torr. La première fraction (11 g) est formée par l'éthyl-butyl-cétone, identifiée par sa semicarbazone. La seconde fraction (15 g) est un mélange de produits chlorés qui n'ont pas été identifiés. On isole également de la fraction neutre des traces de chloroforme. L'entre-coulant est constitué par de l'éthyl-butyl-cétone et de l'aldéhyde de départ.

²⁶) G. Braun, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3188 (1930).

Les «acides légers» (env. 5 g) présents comprennent les acides formique, acétique, propionique et butyrique. Malgré l'emploi d'une colonne *Widmer* de 30 cm, nous n'avons pas pu séparer un produit pur à partir des acides à Eb. élevé. On obtient une fraction Eb. 100°–120°/9 Torr (40 g) et un résidu (r). L'estérification par le méthanol a montré que cette fraction est constituée principalement par l'éthyl-2-hexanoïque dont l'ester méthylique Eb. 60°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,873^{27}$, alors que nous avons trouvé Eb. 56°–58°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,876$.

Par traitement à la soude caustique (chauffage à reflux), le résidu (r) (26 g) est débarrassé des impuretés chlorées qu'il contient. Il est principalement constitué par de l'éthyl-2-hexanoïque et de l'éthyl-2-hexanol-2-oïque comme l'a montré la distillation des esters méthyliques. Ester méthylique de l'éthyl-2-hexanol-2-oïque: Eb. 115°–117°/9 Torr, $d_4^{20} = 1,025$, $n_D^{20} = 1,4460$.

$C_9H_{18}O_3$	Calculé H actif 0,57%	p. équiv. 174
(174)	Trouvé „ 0,72%	„ 172

L'ester contient des impuretés, certainement l'ester d'un dihydroxy-acide.

Dans le mélange initial d'oxydation, l'éthyl-2-hexanoïque représente le 40% (46 g) et l'éthyl-2-hexanol-2-oïque 17% (22 g) de l'aldéhyde de départ.

2^e oxydation. 90 g d'aldéhyde (0,7 mole) sont oxydés par 900 ml d'hypochlorite 1-n. ($f = 1,16$; 1,04 mole); la solution est environ 1,4-n. en soude caustique libre. Dans cette oxydation, l'oxydant est introduit en 6 h dans l'aldéhyde fortement agité, température 20°. Après 24 h l'oxydant est totalement consommé.

Fraction neutre. La fraction neutre est extraite par l'éther et distillée sur colonne *Vigreux* de 15 cm: 1. Eb. 40°–50°/9 Torr (13 g); 2. Eb. 50°–72°/9 Torr (25 g); 3. résidu (produits chlorés) (12 g).

La première fraction est de l'aldéhyde de départ n'ayant pas réagi. Contrôlé par la dinitro-2,4-phénylhydrazone.

La seconde fraction redistillée présente Eb. 67°–69°/9 Torr, $d_4^{21,5} = 0,912$, $n_D^{19} = 1,4327$. Il s'agit de l'éthyl-2-hexanol-2-al, aldéhyde réduisant le soluté de *Fehling* à froid et formant facilement un composé hydrogénosulfitique.

$C_8H_{16}O_2$	Calculé C 66,6	H 11,18	H actif 0,69%	p. équiv. 144
(144)	Trouvé „ 66,3	„ 11,11	„ 0,67%	„ 151 ²⁸

Dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 107°–108°:

$C_{14}H_{20}O_5N_4$ (324)	Calculé N 17,3%	Trouvé N 16,7%
----------------------------	-----------------	----------------

Semicarbazone, F. 123,5°–124,5°:

$C_9H_{19}O_2N_3$ (201)	Calculé N 20,8%	Trouvé N 20,9%
-------------------------	-----------------	----------------

La constitution de l'aldéhyde découle de son comportement à l'oxydation périodique et à la réduction par $LiAlH_4$.

Oxydation de l'hydroxy-aldéhyde par l'acide périodique. 3 g d'aldéhyde sont oxydés par 5 g d'acide périodique dissous dans 40 ml d'eau. Il y a rapide échauffement. La couche organique surnageante est identifiée par l'intermédiaire de la semicarbazone: c'est l'éthyl-butyl-cétone. La présence d'ions formiate est révélée par la réduction du sublimé par le produit obtenu par distillation sous pression réduite de la solution aqueuse. L'hydroxy-aldéhyde a donc bien ses fonctions en α l'une par rapport à l'autre.

Réduction de l'hydroxy-aldéhyde par $LiAlH_4$. 14,4 g d'aldéhyde (0,1 mole), dissous dans 100 ml d'éther anhydre, sont ajoutés en 75 min à 2,2 g de $LiAlH_4$ dans 80 ml d'éther anhydre. Après l'addition, la solution est encore maintenue 25 min à l'ébullition. Ensuite on ajoute de l'acide sulfurique dilué, sépare la couche éthérée et extrait la couche aqueuse

²⁷) H. Häusermann, Thèse, Université de Neuchâtel 1950, texte complet, p. 98.

²⁸) Dosage par oximation.

à l'éther. Les solutions étherées réunies sont séchées sur sulfate de sodium. L'éther éliminé, le produit restant est distillé sous vide: 8 g de produit, Eb. 113°–115°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,943$, $n_D^{20} = 1,4473$. Il s'agit de l'éthyl-2-hexanediol-1,2.

$C_8H_{18}O_2$ (146) Calculé H actif 1,37% Trouvé H actif 1,32%

Fraction acide. La solution débarrassée de la fraction neutre est acidifiée par l'acide sulfurique et les acides sont extraits à la continue par l'éther. Après l'élimination du solvant et des «acides légers» (identifiés lors de la première oxydation), le résidu (34 g) est estérifié par le butanol, en présence d'acide p-toluènesulfonique. Les esters obtenus sont lavés par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis distillés. On obtient 3 fractions: Eb. 35°–70°/0,05 Torr (16 g); Eb. 70°–85°/0,05 Torr (10 g); Eb. 85°–100°/0,05 Torr (4 g), et un résidu (5 g).

Redistillée, la première fraction donne un ester Eb. 96°–98°/9 Torr, $d_4^{19} = 0,881$. Il s'agit de l'ester butylique de l'éthyl-2-hexanoïque. En effet, à partir de l'acide pur, on obtient par la même méthode un ester Eb. 96°–97°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,870$.

La seconde fraction est l'ester butylique de l'éthyl-2-hexanol-2-oïque. Ses constantes après redistillation sont Eb. 115°–118°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,940$, $n_D^{19} = 1,4340$.

$C_{12}H_{24}O_3$ Calculé C 66,6 H 11,18 H actif 0,46% p. équiv. 216
(216) Trouvé „ 65,5 „ 10,94 „ „ 0,51% „ 174

L'ester contient des impuretés, probablement un ester d'un hydroxy-acide de poids moléculaire plus petit.

IV. Réactions diverses.

Les réactions suivantes ont été faites dans le but de préciser certains points du mécanisme de réaction (voir début de la communication).

Oxydation de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque. 14 g d'acide (0,082 mole) sont neutralisés par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. La solution est introduite goutte à goutte dans 170 ml d'hypochlorite de sodium tamponné (hydrogénocarbonate/carbonate) 1-n. ($f = 0,96$; 0,164 mole). Agitation mécanique; température 20°. L'oxydant est consommé après 9 h.

La fraction neutre est extraite à la continue: 3–4 g de produit brut qui fournit la phénylosazone de l'heptanol-4-one-3, F. 105,5°–107°.

La solution débarrassée de la fraction neutre est acidifiée par l'acide sulfurique, puis extraite à la continue. On isole 4 g d'acide de départ à côté de 5 g d'un mélange d'acides. Ce mélange contient de l'acide formique (traces), de l'acide acétique (identifié selon ²¹), de l'acide propionique (identifié par son anilide) et de l'acide butyrique (odeur!).

Oxydation de l'éthyl-butyl-cétone. 57 g de cétone (0,5 mole) sont introduits goutte à goutte dans 1728 ml d'hypochlorite de sodium 1-n. ($f = 1,16$; 2 moles) environ 0,5-n. en soude caustique libre. Durée 3 h; température 11°–15°. L'oxydant est totalement consommé après 24 h.

La fraction neutre est extraite par l'éther. Elle est formée par environ 5 g de chloroforme (identifié par sa transformation en phénylcarbylamine), 13 g de cétone n'ayant pas réagi (semicarbazone), des produits de chloruration (4 g) et un résidu (env. 1 g) non identifiés.

La solution aqueuse débarrassée des produits neutres est acidifiée et extraite par l'éther, à la continue. La distillation permet la séparation des acides de dégradation: acide formique (env. 0,5 g), acide acétique (env. 7 g) et acide butyrique (env. 5 g). Les acides sont identifiés par les procédés déjà décrits. L'acide propionique n'a pas pu être mis en évidence.

Le résidu constitué par des acides à Eb. élevé a été estérifié par le butanol. La distillation des esters obtenus n'a pas permis de séparer un produit pur. Il s'agit principalement d'esters d'hydroxy-acides (H actif) en C_4 et C_5 (saponification).

Oxydation du butanal. 72 g de butanal (1 mole) sont introduits dans une solution de 1750 ml d'hypochlorite de sodium 1-n. ($f = 1,04$; 1,8 mole), environ, 1,5-n. en soude caustique libre. On refroidit pour maintenir la température aux environs de 5° – 10° . Durée 3 h.

La fraction neutre (extraction par l'éther) est constituée par de l'éthyl-2-hexène-2-al (9 g) (formé par aldolisation et crotonisation du butanal) et par des produits chlorés instables (11 g).

Une extraction continue permet d'isoler les acides formés: acides formique, acétique et butyrique (total 11 g) et un acide Eb. $125^{\circ}/9$ Torr (17 g). L'élimination des impuretés chlorées de ce dernier, par chauffage à reflux en présence d'une solution de carbonate de sodium, permet d'isoler, après redistillation, de l'acide α -hydroxybutyrique.

$C_4H_8O_3$	Calculé	H actif	1,92%	p. équiv.	104
(104)	Trouvé	„	1,25%	„	103

L'oxydation periodique de l'acide α -hydroxybutyrique à chaud donne comme prévu du propanal, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone. En plus des acides décrits, la fraction contient encore 10 g de matière qui n'a pas été examinée.

Oxydation de l'acide butyrique. L'oxydation de l'acide butyrique (89 g, 1 mole), sous forme de son sel de sodium, est très lente en solution alcaline (1080 ml d'une solution d'hypochlorite env. 1-n. (1,1 mole; env. 0,5-n. en soude caustique libre). Il est nécessaire de ramener le pH vers 9 par addition d'hydrogencarbonate de sodium (65 g). Après une centaine d'heures, une mole d'oxydant a été consommée. A côté de 72% d'acide inchangé, on peut mettre en évidence de l'acide formique et env. 2% d'acide α -hydroxybutyrique. La constitution de l'hydroxy-acide a été démontrée de la même manière que ci-dessus.

Préparation de la chlorhydrine de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque. Dans une solution de 115 g de phosphate monosodique dissous dans 300 ml d'eau, on introduit 75 g d'éthyl-2-hexène-2-oïque (0,53 mole) puis, goutte à goutte, 0,53 mole d'hypochlorite de sodium sous forme d'une solution 1-n. légèrement alcaline. La réaction effectuée à 0° – 5° demande 3 h. Du phosphate a cristallisé, qui est éliminé par filtration. On extrait par l'éther: rendement quantitatif en produit brut. Une distillation (tête et résidu: 12–14%) fournit la chlorhydrine: Eb. 130° – $132^{\circ}/1,5$ Torr, $d_4^{18} = 1,150$, $n_D^{19,5} = 1,4463$.

$C_8H_{15}O_3Cl$ (194,5)	Calculé	p. équiv.	194,5	Trouvé	p. équiv.	199
--------------------------	---------	-----------	-------	--------	-----------	-----

L'hydrolyse de la chlorhydrine par une solution de soude caustique donne l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque.

Préparation du diastéréoisomère de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque. L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'hypochlorite de sodium ne fournit qu'un des acides, celui de F. 143° – 144° .

Le diastéréoisomère a pu être préparé par l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-oïque, soit par le permanganate de potassium, soit par l'acide peracétique.

L'oxydation par le permanganate a été faite d'après *Lapworth*²⁹⁾. L'acide éthylénique est oxydé en solution diluée (20 g d'acide neutralisés par la soude caustique sont dissous dans 1500 ml d'eau) par 1200 ml d'une solution de permanganate à 2%, qui est ajoutée en 10 min. On filtre le MnO_2 , ramène le filtrat à la neutralité, concentre au bain-marie, acidifie et extrait à l'éther. Les acides volatils sont éliminés à la vapeur. Il reste 0,7 g d'acide F. 104° – 105° (benzène).

Le même acide peut être obtenu par l'oxydation de 20 g d'acide (0,139 mole) par 0,146 mole d'acide peracétique ajouté sous forme d'une solution à 9,5%. Durée 8 mois à la température ordinaire. On élimine l'acide acétique et l'eau par distillation et extrait le résidu par la soude caustique à 13%, à reflux pendant 2 h. On acidifie et extrait à

²⁹⁾ A. *Lapworth*, J. chem. Soc. **127**, 1628 (1925).

l'éther. Par cristallisation dans le benzène on obtient 5 g d'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque de F. 143°-144°. L'évaporation du benzène de cristallisation et la recristallisation du résidu donne l'acide de F. 104°-105° (0,5-0,6 g); pas de dépression du F. par mélange avec l'acide obtenu par oxydation au permanganate.

$C_8H_{16}O_4$ (176) Calculé C 54,5 H 9,04% Trouvé C 54,6 H 9,16%

Nous remercions Monsieur le Professeur *A. Perret* pour les conseils et l'aide qu'il nous a témoignés.

RÉSUMÉ.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'hypochlorite de sodium débute par une saturation de la double liaison qui conduit à la formation d' α,β -époxy-aldéhyde et d'aldéhydes hydroxylés et chlorés. Seul l'époxy-aldéhyde a pu être isolé.

Le second stade de l'oxydation consiste en une oxydation des fonctions aldéhyde en fonctions acide. Les différents acides formés n'ont pas été séparés, ils ont été transformés en acide dihydroxylé par l'action de la soude caustique.

La décarboxylation oxydative des acides α -ramifiés α -hydroxylés formés dans le second stade donne des cétones, termes intermédiaires conduisant aux acides carboxyliques en C_4 , C_3 et C_2 , plus stables dans les conditions d'oxydation.

L'oxydation de l'hexène-2-al se fait d'une manière identique. On peut penser que sa dégradation se fait selon le même schéma, bien que les termes intermédiaires de cette évolution n'aient pas été isolés.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexanal se caractérise par l'oxydation du carbone placé en α par rapport à la fonction carbonyle, à côté de l'oxydation classique de la fonction aldéhyde. L' α -hydroxy-aldéhyde ainsi obtenu est oxydé en α -hydroxy-acide, puis celui-ci subit une décarboxylation oxydative. L'oxydation du carbone α est confirmée par l'oxydation du butanal qui fournit 15% d'acide α -hydroxybutyrique.

α, β -Epoxy-aldéhydes

Dans une communication précédente¹⁾ consacrée à l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'hypochlorite de sodium, nous avons démontré qu'un des termes primaires de l'oxydation de l'aldéhyde était l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal. Ce n'est certes pas la première fois qu'un époxy-aldéhyde est supposé être le terme intermédiaire de l'oxydation d'un aldéhyde non saturé; ainsi Owen²⁾ pense que l'oxydation du crotonal par l'air doit se faire par l'intermédiaire de l'époxy-butanal. Cependant notre travail est le premier, à notre connaissance, où l'isolement d'un α, β -époxy-aldéhyde est décrit.

L'époxydation de composés éthyléniques carbonylés avait déjà été réalisée dans le cas des cétones α, β -non saturées au moyen de l'eau oxygénée en milieu alcalin³⁾⁴⁾⁵⁾. Dans le cas des aldéhydes, nous n'avons trouvé qu'une mention de l'époxydation: Prieleshajev⁶⁾ a réalisé l'époxydation du citral et du citronellal par l'acide perbenzoïque. Les composés obtenus ont alors leur pont époxyde en δ, ϵ (citral) ou en ζ, η (citronellal) par rapport à la fonction aldéhyde.

L'époxydation des dérivés éthyléniques non carbonylés par l'intermédiaire des hypohalogénites est également connue. Wohl & Momber⁷⁾ réalisent la réaction en deux étapes dans le cas de l'acétal méthylique de l'acroléine. Dans le premier stade il y a addition d'acide hypochloreux sur la double liaison. Le

¹⁾ Helv. **41**, 560 (1958).

²⁾ N. L. Owen, J. chem. Soc. **1943**, 463.

³⁾ O. Widmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 477, 2779 (1916).

⁴⁾ H. Jorländer, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 2782 (1916); **50**, 406, 1457 (1917).

⁵⁾ E. Weitz & A. Scheffer, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2327, 2344 (1921).

⁶⁾ N. Prieleshajev, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 687 (1927); Chem. Zbl. **1911**, II, 268.

⁷⁾ A. Wohl & F. Momber, Ber. deutsch. chem. Ges. **47**, 3349 (1914).

second stade consiste à obtenir l'époxyde par traitement au moyen de potasse caustique. L'époxydation a été également réalisée, en une étape, par exemple dans la préparation de l'acide méthyl-glycidique à partir d'acide crotonique⁸⁾ ou dans celle du méthyl-2-bromo-4-époxy-2,3-butane à partir du méthyl-2-butène-3-ol-2⁹⁾. Dans ces deux derniers cas, l'oxydant est l'hypobromite de sodium. Plus récemment paraissait un brevet décrivant l'époxydation de la vinyl-méthyl-cétone par l'hypochlorite de sodium¹⁰⁾.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al réalisée selon le mode opératoire décrit¹⁾ ne donne qu'un rendement de 2% en éthyl-2-époxy-2,3-hexanal. — L'aldéhyde est oxydé, à la température ordinaire, par une solution d'hypochlorite alcaline (env. 1-n. en hypochlorite env. 0,5-n. en soude caustique). — Il est cependant possible de porter ce rendement à 19% en réduisant l'excès d'oxydant (0,6 mole d'oxydant par mole d'aldéhyde au lieu de 3 moles par mole).

L'oxydation de l'hexène-2-al par l'hypochlorite de sodium a également permis d'isoler un époxy-aldéhyde comme terme intermédiaire. Dans le cas de cet aldéhyde à chaîne non ramifiée le rendement en produit pur peut atteindre 45%. Il faut alors opérer rapidement dans un milieu tamponné carbonate-hydrogénocarbonate (voir partie expérimentale).

La transposition de cette méthode à l'oxydation du crotonal permet la préparation de l' α,β -époxy-butanal; mais ici le rendement n'a pas dépassé 25%. L'époxy-butanal étant soluble dans l'eau, il est nécessaire de le séparer par une extraction. Or, le contact prolongé avec la solution provoque une altération qui explique ce faible rendement.

Les époxy-aldéhydes que nous avons isolés se présentent sous la forme de liquides de densité plus élevée que l'aldéhyde non saturé dont ils sont issus. La présence du pont époxyde en α,β renforce les propriétés réductrices de la fonction aldéhyde; les époxy-aldéhydes que nous avons préparés réduisent à froid la liqueur de *Fehling*. La présence du pont époxyde peut être mise en évidence par la réaction préconisée par *Bodforss*¹¹⁾ et *Weitz & Scheffer*⁵⁾ dans le cas des époxy-cétones; il y a séparation d'iode, en présence d'époxy-aldéhyde, à partir d'une solution d'iodure de potassium dans l'acide acétique cristallisable.

La préparation des dérivés caractéristiques de la fonction carbonyle à partir des époxy-aldéhydes est rendue difficile, probablement en raison de la facilité d'ouverture du pont époxydique. La dinitro-2,4-phényldrazone de l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal a pu être préparée par la méthode habituelle avec un faible rendement, mais non la semicarbazone. Dans le cas de l'époxy-hexanal, seule la semicarbazone a été obtenue. La préparation du dérivé et sa recristallisation doivent se faire à froid. A chaud il y a coloration de la solution en jaune, dissolution du dérivé cristallisé, puis décoloration de la solution; ensuite il est impossible d'obtenir un dérivé cristallisé. La préparation des dérivés de l'époxy-butanal a été tentée, mais sans succès.

⁸⁾ Brevet français 682.471; D.R.P. 528.506; Chem. Zbl. **1930**, II, 1441; **1931**, II, 1923.

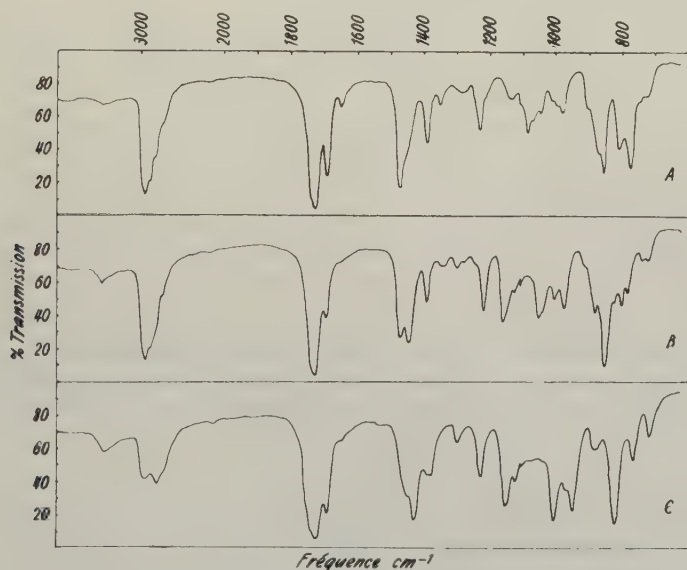
⁹⁾ F. Strauss & R. Kühnel, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 1834 (1933).

¹⁰⁾ Brevet français 1.010.812; Chem. Zbl. **1955**, 4454.

¹¹⁾ S. Bodforss, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 2801 (1916).

On rencontre les mêmes difficultés lorsqu'il s'agit du dosage de la fonction carbonyle. Le titrage de l'acide chlorhydrique libéré par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à la suite de la formation de l'oxime donne des résultats trop forts. Ici aussi l'ouverture du cycle époxydique et la formation de dérivés dicarboxylés doit intervenir comme cause perturbatrice.

Malgré ces échecs, la réalité des époxy-aldéhydes ne peut être mise en doute : les spectres infrarouges (v. fig.) montrent en effet les bandes caractéristiques des composés époxy (1230 cm^{-1} et 850 cm^{-1} pour l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal); la réduction de nos produits par LiAlH_4 donne un mélange de glycols α et β . L'oxydation périodique¹²⁾ du mélange des glycols permet d'en connaître la composition. La réduction des époxy-aldéhydes que nous avons isolés se fait avec formation prédominante des glycols α .



Spectres I.R. A, éthyl-2-époxy-2,3-hexanal; B, époxy-2,3-hexanal; C, époxy-2,3-butanol

Nous avons limité notre étude des époxy-aldéhydes à leur préparation et à leur identification. Des essais nous ont néanmoins montré que les époxy-aldéhydes subissent une isomérisation en solution acide. Il y a formation de produits dicarboxylés (10%) et de résines (90%). L'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal s'isomérisé en un composé dicarboxylé par chauffage à reflux (1 h) en présence d'acide sulfurique 1-N; dioxime F. 151° – 152° . D'après la constitution de l'époxy-aldéhyde, la seconde fonction carbonyle doit être en position 3. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée. Dans les mêmes conditions l'époxy-2,3-hexanal s'isomérisé en un composé dicarboxylé de constitution indéterminée, disemicarbazone F. 227° – 228° .

¹²⁾ Organic Reactions Vol. II, p. 362.

Partie expérimentale¹³⁾.

Préparation de l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal. 100 g d'éthyl-2-hexène-2-al fraîchement distillé (0,78 mole) sont introduits en 1 h 30 dans 1,2 l d'hypochlorite de sodium 1-n ($f = 1,06$), environ 0,75-n, en soude caustique libre; température 15°. Après 6 h d'agitation la réaction est terminée. La couche organique est séparée et la couche aqueuse est extraite par l'éther. L'extrait éthéré est joint à la couche organique et agité avec une solution concentrée d'hydrogénosulfite de sodium. La couche organique n'ayant pas réagi est séparée. L'époxy-aldéhyde qui forme facilement une combinaison hydrogénosulfitique est régénéré par addition d'une solution concentrée de carbonate de sodium (température env. 50°). On extrait par l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille sur colonne *Vigreux* de 15 cm. On obtient 21 g (18%), Eb. 63°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,932$, $n_D^{22} = 1,4322$. Spectre UV. (heptane)¹⁴⁾ $\lambda_{\max} 303 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon_{\max} = 1,46$. Spectre infra-rouge¹⁵⁾: bandes époxy à 1230 cm^{-1} (valence C-O) et 850 cm^{-1} (cycle).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142) Calculé C 67,6 H 9,92% Trouvé C 65,2 H 9,57%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone (eau/alcool), F. 111–112°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$ (322) Calculé N 17,4% Trouvé N 17,3%

L'époxy-aldéhyde est réducteur à froid de la liqueur de *Fehling*. Il libère l'iode d'une solution d'iodure de potassium dans l'acide acétique cristallisable.

Réduction de l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal par LiAlH_4 . La solution de 14,2 g d'époxy-aldéhyde (0,1 mole) dans 50 ml d'éther anhydre est introduite goutte à goutte, sous agitation vive, dans une solution de 2,1 g (0,055 mole) de LiAlH_4 dans 100 ml d'éther anhydre, à une cadence provoquant un léger reflux (durée env. 45 min). On maintient encore 30 min à l'ébullition. On hydrolyse par l'acide sulfurique 2-n, s'épare la couche éthérée, neutralise celle-ci par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium et distille. On obtient 8 g Eb. 110–111°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,921$, $n_D^{21} = 1,4507$ (tête et résidu: 2 g).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ (146) Calculé H actif 1,37% Trouvé H actif 1,16%

On constate la présence d'une impureté non saturée (absorption de brome), probablement un alcool. Un dosage par l'acide periodique¹²⁾ indique la présence de 65% de glycol α . L'oxydation periodique du glycol α donne de l'éthyl-butyl-cétone facilement identifiée par sa semicarbazone; le glycol α a donc la constitution $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)(C}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{OH}$.

Préparation de l'époxy-2,3-hexanal. Dans une suspension de 30 g d'hydrogénocarbonate de sodium dans 100 ml d'eau on introduit simultanément par deux entonnoirs à robinet, en agitant, 31,5 g (0,32 mole) d'hexène-2-al fraîchement distillé et 300 ml d'hypochlorite de sodium 1-n ($f = 1,08$; 0,32 mole) (durée 30 min), environ 0,5-n en soude caustique libre. Malgré l'emploi d'un mélange réfrigérant la température s'élève jusque vers 10°. On continue l'agitation jusqu'à disparition de l'oxydant (30 min), sépare la couche organique (neutre) et extrait la couche aqueuse par l'éther. On sèche les fractions organiques réunies sur sulfate de sodium et distille (colonne *Vigreux* de 8 cm). On obtient 17 g (rendement 45%) Eb. 63°/20 Torr, $d_4^{20} = 0,962$, $n_D^{20} = 1,4292$. Spectre UV. (heptane) $\lambda_{\max} 302 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon_{\max} = 1,37$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114) Calculé C 63,1 H 8,64% Trouvé C 61,9 H 8,58%

Semicarbazone (eau/alcool), F. 107°–108°.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (171) Calculé N 24,55% Trouvé N 24,6%

¹³⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc *Kofler* et sont corrigés. Les analyses (semi-microméthode) ont été effectuées par nos soins.

¹⁴⁾ Déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre *Beckman DU*.

¹⁵⁾ Nous remercions le *Battelle Memorial Institute* (Genève) qui a déterminé gracieusement les spectres IR. Spectrophotomètre IR. *Perkin Elmer* «double beam».

L'époxy-aldéhyde réduit à froid la liqueur de *Fehling*; il libère l'iode d'une solution d'iode de potassium dans l'acide acétique cristallisable; il donne facilement une combinaison hydrogénosulfite.

Réduction de l'époxy-2,3-hexanal par LiAlH_4 . Cette réduction a été faite comme celle de l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanal. 11,4 g d'époxy-aldéhyde (0,1 mole) dissous dans 50 ml d'éther anhydre, réduits par 2,5 g de LiAlH_4 (0,065 mole) dans 80 ml d'éther anhydre ont donné 6 g de produit Eb. 110–112°/9 Torr, $d_4^{20} = 0,953$, $n_D^{19} = 1,4448$.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (118) . Calculé H actif 1,69% Trouvé H actif 1,69%

Un dosage par l'acide periodique indique la présence de 61,8% de glycol 1,2, qui est oxydé en pentanal identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone.

Préparation de l'époxy-2,3-butanal. Dans une suspension de 100 g d'hydrogénocarbonate de sodium dans 100 ml d'eau on introduit rapidement et simultanément par deux entonnoirs à robinet, d'une part 146 g de crotonal fraîchement distillé (2,08 moles) et d'autre part 2 l d'hypochlorite de sodium 1-n ($f = 1,04$; 2,08 moles) environ 0,5-n en soude caustique libre. La température est maintenue de 0–5° par un mélange réfrigérant et une agitation vigoureuse; durée de l'opération 1 h. Le léger excès d'oxydant est détruit par l'hydrogénosulfite de sodium. On extrait la solution alcaline par l'éther à la continue, sèche l'extrait étheré sur sulfate de sodium et distille (colonne *Widmer* de 16 cm). On obtient deux fractions: Eb. 40–60°/100 Torr (14 g) et Eb. 60–68°/Torr (46 g), et un résidu résineux (23 g). La première fraction est un mélange d'eau et d'époxy-2,3-butanal. La seconde fraction, qui est l'époxy-2,3-butanal, est redistillée: Eb. 66–68°/100 Torr, $d_4^{22} = 1,029$, $n_D^{20} = 1,4185$.

Spectre UV. (heptane) λ_{max} 302 m μ , $\lg \epsilon_{\text{max}} = 1,34$. C'est un liquide incolore à odeur piquante et irritante. Il est soluble dans l'eau (dégagement de chaleur); il réduit la liqueur de *Fehling* à froid; il libère l'iode d'une solution d'iode de potassium dans l'acide acétique cristallisable. La difficulté d'obtenir l'époxy-aldéhyde à l'état anhydre nous a fait renoncer à des dosages.

Réduction de l'époxy-2,3-butanal par LiAlH_4 . 15 g d'époxy-aldéhyde (0,175 mole) dissous dans 50 ml d'éther anhydre sont réduits par 3,7 g de LiAlH_4 (0,098 mole) dissous dans 100 ml d'éther anhydre. (Voir mode opératoire plus haut.) Après hydrolyse par l'acide sulfurique on extrait par l'éther à la continue. On obtient 8 g d'un mélange de glycols, Eb. 95–97°/9 Torr, $d_4^{20,5} = 1,000$, $n_D^{20,5} = 1,4400$. Un dosage par l'acide periodique indique la présence de 70,5% de glycol 1,2, qui produit du propanal identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone.

RÉSUMÉ.

Un des premiers termes de l'oxydation, par l'hypochlorite de sodium, des aldéhydes α,β -non saturés éthyl-2-hexène-2-al, hexène-2-al et crotonal, est l' α,β -époxy-aldéhyde correspondant.

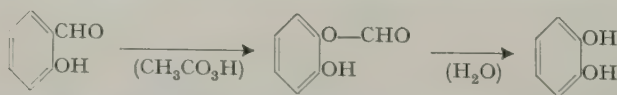
La méthode d'oxydation employée a permis pour la première fois l'isolement d'aldéhydes α,β -époxydés.

La réduction des aldéhydes α,β -époxydés par LiAlH_4 donne un mélange de glycols α et β , dans lequel le glycol α prédomine.

Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et de l'éthyl-2-hexanal par l'acide peracétique

Dans l'oxydation des aldéhydes par des combinaisons peroxydées on obtient, dans certains cas, une coupure de la molécule au niveau du carbone porteur de la fonction carbonyle, parallèle à l'oxydation de l'aldéhyde en acide. Un des premiers exemples signalés est celui de *Dakin*¹⁾ où l'oxydation des aldéhydes benzoïque et salicylique par l'eau oxygénée en milieu alcalin, conduit à la formation respective d'hydroquinone et de pyrocatechol. Cette rupture d'une liaison carbone-carbone par oxydation a pu être étendue à d'autres exemples (voir en particulier²⁾). Ainsi dans le cas de la cyclohexanone *Baeyer & Villiger*³⁾ obtiennent l' ϵ lactone de l'hydroxy-6-hexanoïque par l'action de l'acide monopersulfurique. *Späth* et ses coll.⁴⁾ obtiennent les phénols correspondants en oxydant des aldéhydes aromatiques par de l'eau oxygénée en solution éthérée.

En 1949 *Friess*⁵⁾ et *Karrer & Haab*⁶⁾ proposent un mécanisme pour l'interprétation de la rupture de la liaison carbone-carbone. Le mécanisme de *Friess*, qui s'applique au cas de l'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque, peut se transposer aux autres cas connus d'une rupture de la liaison carbone-carbone, tout comme l'interprétation de *Karrer & Haab*. L'oxydation se fait par intercalation d'un atome d'oxygène au niveau du carbone porteur de la fonction carbonyle; les termes ultimes de la réaction ne sont, en général, que les produits de l'hydrolyse de l'ester ainsi formé. En 1941 *von Wacek & von Bézard*⁷⁾, en oxydant l'aldéhyde salicylique par l'acide peracétique, obtenaient un ester formique facilement hydrolysable en pyrocatechol.



L'isolement du terme intermédiaire, l'ester formique, n'apportait qu'une preuve supplémentaire aux hypothèses dont nous avons parlé précédemment.

¹⁾ *H. D. Dakin*, Chem. Zbl. **1910**, I, 634.

²⁾ *F. Mauthner*, Chem. Zbl. **1938**, II, 1397.

³⁾ *A. Baeyer & V. Villiger*, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 3625 (1899), **33**, 862 (1900).

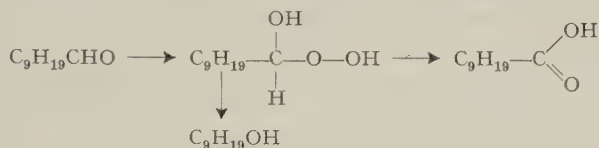
⁴⁾ *E. Späth* et coll., Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 238, 935 (1940).

⁵⁾ *L. Friess*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 14, 2571 (1949).

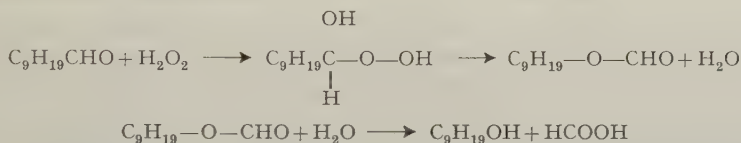
⁶⁾ *P. Karrer & F. Haab*, Helv. **32**, 950, 973 (1949).

⁷⁾ *A. von Wacek & A. von Bézard*, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 845 (1941).

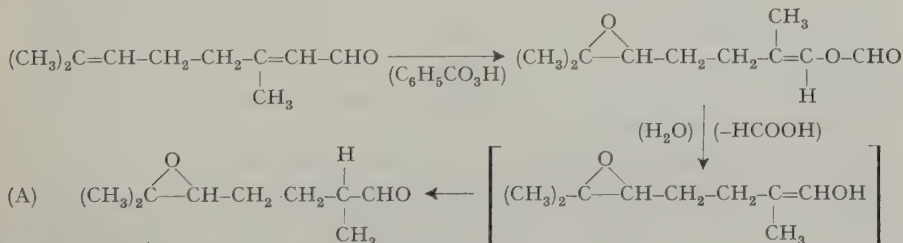
Si l'on consulte la littérature sur l'oxydation d'aldéhydes aliphatiques par des combinaisons peroxydées, on s'aperçoit que les exemples en sont peu nombreux. *Späth* et ses coll.⁸⁾ ont oxydé, par l'eau oxygénée en solution étherée à 2%, le dodécanal, l'undécanal, le décanal et l'heptanal. L'oxydation fournit une combinaison d'addition (α -hydroxy-hydroperoxyde selon *Späth*) qui a pu être isolée dans certains cas; sa décomposition à environ 100° conduit à l'acide correspondant à l'aldéhyde de départ, avec un rendement de 50%. L'acide est accompagné d'un alcool possédant un atome de carbone de moins que l'aldéhyde de départ. *Späth* ne donne que le schéma:



Pour *Karrer & Haab*⁶⁾ la formation inattendue d'alcool s'interprète au moyen du mécanisme proposé pour rendre compte de la rupture d'une liaison carbonée. C'est le produit intermédiaire obtenu, un ester formique, qui est générateur de l'alcool isolé. Ainsi:



Il n'existe, à notre connaissance, qu'une seule mention d'oxydation d'un aldéhyde non saturé par une combinaison peroxydée: il s'agit du travail de *Prieleshajev*⁹⁾. Celui-ci a oxydé le citral et le citronellal par l'acide perbenzoïque de manière à en obtenir les époxydes correspondants. Si le citronellal réagit dans le sens attendu – époxydation de la double liaison –, le citral, lui, donne un époxy-aldéhyde possédant un atome de carbone de moins que l'aldéhyde de départ (voir schéma). L'action époxydante de l'acide perbenzoïque se porte sur la double liaison en fin de chaîne, alors que celle qui est placée en α de la fonction carbonyle est coupée et donne naissance à la nouvelle fonction carbonyle. L'interprétation de la réaction par le mécanisme déjà présenté laisse prévoir que le produit isolé par *Prieleshajev* (A) n'est que le produit de l'hydrolyse du terme primaire de la réaction, un ester formique:



⁸⁾ E. *Späth* et coll., Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 845 (1941).

⁹⁾ N. *Prieleshajev*, Chem. Zbl. **1911**, II, 268; Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 687 (1927).

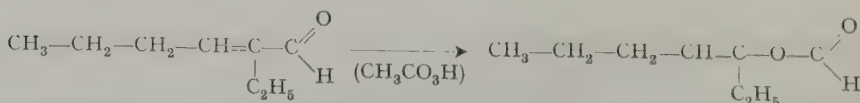
Ainsi, comme en chimie aromatique, l'oxydation des aldéhydes peut provoquer la rupture de la chaîne carbonée par l'intercalation d'un atome d'oxygène. Jusqu'ici le terme primaire de la réaction n'avait été isolé qu'en chimie aromatique⁷⁾. En série aliphatique on pouvait en présumer l'existence en se référant à la réaction de *Späth* ou à celle de *Priesleshajev*. Notre but était de tenter d'isoler un équivalent aliphatique de la réaction de *von Wacke* et *von Bézard*.

La réaction de *Späth* sur les aldéhydes aliphatiques saturés donne un rendement important en acide carboxylique. C'est pourquoi une oxydation se rapprochant de celle de *Priesleshajev* – celui-ci ne signale pas la présence d'acide dans l'oxydation du citronellal – pouvait laisser escompter l'isolement de l'ester formique. Nous rapprochant des conditions de *von Wacke* et *von Bézard*, nous avons choisi l'acide peracétique pour nos oxydations. Parmi les aldéhydes non saturés nous avons choisi l'éthyl-2-hexène-2-al; cela nous permettait de compléter nos connaissances sur son oxydation. De plus, l'ester formique obtenu devait posséder un point d'ébullition suffisamment élevé pour être séparé facilement de la solution oxydante, par distillation.

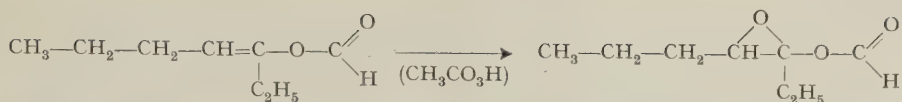
La méthode ayant fourni les meilleurs résultats consiste à oxyder l'aldéhyde à 25–27° par de l'acide peracétique (préparé selon la méthode de *Findley* et coll.¹⁰⁾). Après 9 h d'agitation la réaction est terminée (on emploie environ 1,5 mole d'oxydant par mole d'aldéhyde). Le produit de réaction est distillé sous pression réduite pour en séparer l'acide acétique. Le peroxyde d'acétyle, toujours présent en petite quantité, est éliminé par distillation sous 9 Torr. On obtient finalement 50% d'une fraction contenant l'ester formique cherché (Eb. 50–60°/9 Torr) et environ 30% d'une fraction (Eb. 60–90°/9 Torr) constituant un produit inconnu (% exprimé par rapport à l'aldéhyde de départ).

Il n'a malheureusement pas été possible de séparer l'ester formique à l'état pur. La distillation permet d'obtenir un produit à 90% environ. Une hydrolyse du produit distillé a révélé la nature des impuretés; il s'agit surtout d'aldéhyde de départ et probablement d'une petite quantité d'ester sous forme d'acétate, comme le laisse supposer la présence d'ions acétate dans la solution d'hydrolyse. L'ester formique fournit par hydrolyse de l'éthyl-butyl-cétone facilement identifiable et de l'acide formique qui peut être dosé. La quantité d'acide formique libéré (dosage) est en accord avec le degré de pureté de l'énol-formiate (voir partie expérimentale).

L'identification de la seconde fraction apporte une preuve supplémentaire à la présence d'énol-formiate. Cette fraction est en effet constituée par l'énol-formiate époxydé. Sa formation, à partir de l'énol-formiate, est conforme aux possibilités réactionnelles de l'acide peracétique. On a donc:

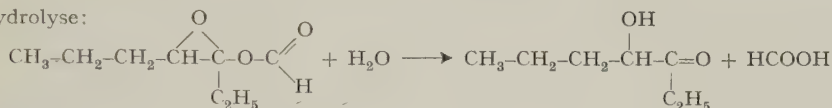


¹⁰⁾ T. W. *Findley* et coll., J. Amer. chem. Soc. **67**, 412 (1945).

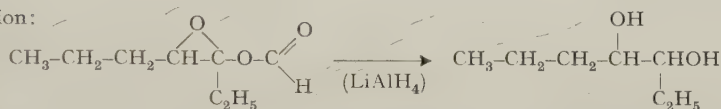


L'énol-formiate époxydé, grâce à son point d'ébullition relativement élevé, a pu être aisément séparé des autres produits et obtenu à l'état pur. Son hydrolyse et sa réduction ont confirmé la constitution envisagée. L'hydrolyse donne de l'heptanol-4-one-3 facilement identifiable par les moyens usuels (osazone et dinitro-2,4-phénylhydrazone). La réduction fournit l'heptanediol-3-4, F. 98-99° conforme à celui de la littérature¹¹⁾.

Hydrolyse:



Réduction:



Les deux produits principaux de l'oxydation sont l'énol-formiate, environ 31%, et l'énol-formiate époxydé, environ 25% de l'aldéhyde de départ. Ces valeurs ont été obtenues grâce à une hydrolyse du produit brut de l'oxydation et à la séparation de l'éthyl-butyl-cétone et de l'heptanol-4-one-3 formées. À côté de l'aldéhyde de départ (env. 8%) déjà mentionné comme produit accompagnant, on n'obtient que 3% d'acides de même longueur de chaîne que l'aldéhyde de départ, à savoir: l'éthyl-2-hexène-2-oïque, 2%, et l'éthyl-2-hexanediol-2,3-oïque, 1%. Ainsi la réaction d'oxydation observée avec l'éthyl-2-hexène-2-al et conduisant à l'acide correspondant n'a pratiquement pas lieu. L'hydrolyse permet également de mettre en évidence de petites quantités de produits de coupure, en particulier du butanal et un acide de dégradation (voir partie expérimentale).

Dans le but de connaître la réactivité d'un aldéhyde saturé, nous avons oxydé, dans les mêmes conditions, l'éthyl-2-hexanal. L'oxydation de la molécule avec rupture d'une liaison carbonée et intercalation d'un atome d'oxygène, comme nous l'avons schématisé plus haut, se fait encore dans une proportion de 25-30%. Cependant, dans ce cas, l'ester formique $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-\text{CHO}$ est accompagné de 40% d'éthyl-2-hexanoïque. On se rapproche ainsi des résultats de Späth et coll.⁸⁾ qui obtenaient, par une oxydation au moyen d'eau oxygénée en solution étherée, 50% d'acide correspondant à l'aldéhyde de départ et 3-9% d'alcool. Dans notre réaction, nous avons isolé l'ester formique avant son hydrolyse en alcool.

La présence du système conjugué de doubles liaisons de l'éthyl-2-hexène-2-al favorise certainement l'oxydation par rupture de la liaison carbone-carbone et l'intercalation d'un atome d'oxygène.

¹¹⁾ V. Danilowa, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 577 (1928).

Partie expérimentale¹²⁾.

Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al. 100 g d'aldéhyde (0,79 mole) sont introduits dans une solution (970 g) d'acide peracétique à 10,15% (1,3 mole) dans l'acide acétique. Après 9 h d'agitation à 20–25°, la réaction est terminée. L'acide acétique est éliminé par distillation sous 20 Torr (colonne *Vigreux* de 150 cm). Les dernières traces d'acide acétique et le peroxyde d'acétyle présent sont éliminés sous 9 Torr sans qu'il soit nécessaire de dépasser 45° à l'intérieur de la masse. On évite ainsi la décomposition du peroxyde d'acétyle, qui peut être très vive (explosion!). On isole ensuite l'ester formique, Eb. 50°–60°/9 Torr; par redistillation, Eb. 53°/9 Torr, $d_4^{22} = 0,907$, $n_D^{22} = 1,4288$.

$C_8H_{14}O_2$	Calculé C 67,6	H 9,92%	p. équ. 142
(142)	Trouvé „ 66,3	„ 9,42%	„ 155 ¹³⁾

Après hydrolyse¹³⁾, le dosage gravimétrique des ions formiate¹⁴⁾ donne: 0,81 mmole d'acide formique libéré par mmole d'ester formique, alors que le titrage acidimétrique en donne 0,91 mmole. La différence est due à la présence d'énol-acétate libérant de l'acide acétique par hydrolyse.

L'hydrolyse d'une plus grande quantité d'ester formique (18 g) confirme les dosages: le produit n'est pas pur. Il contient en particulier de l'aldéhyde de départ (8%), identifié par sa semicarbazone. A côté de l'acide formique libéré par l'hydrolyse on peut mettre en évidence des ions acétate¹⁵⁾. Ceux-ci proviennent certainement de l'hydrolyse d'une petite quantité d'énol-acétate, présent comme impureté. Le produit principal de l'hydrolyse est l'éthyl-butyl-cétone, facilement identifiable par sa semicarbazone.

La distillation du produit d'oxydation donne une seconde fraction, Eb. 60°–90°/9 Torr. Sa redistillation fournit un produit pur: Eb. 84°/9 Torr, $d_4^{22} = 0,985$, $n_D^{22,5} = 1,4266$.

$C_8H_{14}O_3$	Calculé C 60,6	H 8,91%	p. équ. 158
(158)	Trouvé „ 60,6	„ 8,83%	„ 159 ¹³⁾

Le dosage gravimétrique de l'acide formique¹⁴⁾ libéré par hydrolyse¹³⁾ (temps de chauffage porté à 4 h) donne 0,97 mmole d'acide formique par mmole, alors qu'on obtient 0,98 mmole par titrage acidimétrique.

Hydrolyse du produit inconnu $C_8H_{14}O_3$. L'hydrolyse de 6,5 g de produit par 4 h de chauffage à reflux avec 10 ml d'acide sulfurique l-n. et 30 ml d'eau donne 5,5 g de produit neutre à côté de l'acide formique signalé. Par distillation du produit de l'hydrolyse on obtient un corps Eb. 65°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,929$, $n_D^{20,5} = 1,4300$. Il s'agit de l'heptanol-4-one-3 identifiée par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 95–96° et sa phénylosazone F. 105,5–107°. Les F. sont conformes à la littérature¹⁶⁾.

$C_{19}H_{24}N_4$ (308)	Calculé N 18,2	Trouvé N 18,2%
-------------------------	----------------	----------------

Réduction du produit inconnu $C_8H_{14}O_3$. 11 g de produit (0,07 mole), dissous dans 50 ml d'éther anhydre, sont introduits en 20 min dans une solution de 2,5 g de $LiAlH_4$ dans 80 ml d'éther anhydre. Après l'introduction de l'ester on maintient $\frac{1}{2}$ h à l'ébullition. On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, sépare la couche étherée et distille. On obtient 7 g de produit Eb. 101–103°/9 Torr, F. 98–99° après sublimation. Il s'agit de l'heptanediol-3,4; F. conforme à celui de la littérature¹¹⁾. Une preuve supplémentaire en est fournie par l'oxydation périodique de ce glycol en butanal et propanal, facilement identifiés par leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones respectives.

¹²⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc *Kofler* et sont corrigés. Les analyses (semicrométhode) ont été effectuées par nos soins.

¹³⁾ Effectuée par chauffage de 2 h de l'ester formique en présence d'une quantité connue d'acide chlorhydrique 0,2-n.

¹⁴⁾ F. Auerbach & H. Zeglin, Z. physikal. Chem. **103**, 161 (1922).

¹⁵⁾ F. Feigl, Spot Tests, vol. II, p. 249, Elsevier 1954.

¹⁶⁾ E. A. Braude & C. J. Timons, J. chem. Soc. **1953**, 3144.

Redistillée, la première fraction a les constantes: Eb. $54-56^{\circ}/9$ Torr, $d_4^{20} = 0,827$, alors que les constantes de l'heptanol-3 sont: Eb. $152,7^{\circ}/745$ Torr, $d_4^{25} = 0,8159$ ¹⁸⁾.

$C_7H_{16}O$ (116) Calculé H actif 0,86% Trouvé H actif 0,80%

Oxydé par le mélange sulfochromique, cet alcool donne de l'éthyl-butyl-cétone identifiée par sa semicarbazone.

La seconde fraction est l'éthyl-2-hexanoïque.

$C_8H_{16}O_2$ (144) Calculé p. équ. 144 Trouvé p. équ. 144,5

L'oxydation de l'éthyl-2-hexanal par l'acide peracétique fournit donc 24-28% d'ester formique et environ 40% d'éthyl-2-hexanoïque.

Nous remercions Monsieur le Professeur *A. Perret* de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

RÉSUMÉ.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peracétique est caractérisée par la rupture de la liaison carbone-carbone au niveau de la fonction carbonyle et l'intercalation d'un atome d'oxygène. La réaction fournit un ester formique, isolé pour la première fois en série aliphatique. L'oxydation de l'aldéhyde en acide ne joue ici que le rôle d'une réaction secondaire négligeable.

L'isolement de l'ester formique époxydé comme produit secondaire de l'oxydation confirme le mécanisme proposé.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexanal dans les mêmes conditions se différencie par l'apparition d'une fraction acide importante (40% de l'aldéhyde). Cependant la formation d'ester formique par rupture de la liaison carbone-carbone a encore lieu (25-30% de l'aldéhyde).

¹⁸⁾ *R. T. Dillon & H. J. Lucas*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1711 (1928).

